

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ  
“КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ  
ІМЕНІ ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО”**

**ЛІНЮЧЕВ ОЛЕКСАНДР ГЕНАДІЙОВИЧ**

УДК 504.9543.550

**ІНТЕГРОВАННИЙ КОМПЛЕКС СЕНСОРНИХ ПРИСТРОЇВ  
ДЛЯ СИСТЕМИ МОНІТОРИНГУ ХЛОРУ ТА СІРКОВОДНЮ  
В АТМОСФЕРНОМУ ПОВІТРІ**

21.06.01 – екологічна безпека

**АВТОРЕФЕРАТ**

дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата технічних наук

**Київ – 2021**

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана на кафедрі екології та технології рослинних полімерів Національного технічного університету України "Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського" Міністерства освіти і науки України.

**Науковий керівник:** доктор технічних наук, професор  
**ГОМЕЛЯ Микола Дмитрович,**  
Національний технічний університет України  
"Київський політехнічний інститут імені Ігоря  
Сікорського", завідувач кафедри екології та  
технології рослинних полімерів

**Офіційні опоненти:** доктор технічних наук, доцент  
**СТЕПОВА Олена Валеріївна,**  
Національний університет «Полтавська політехніка  
імені Юрія Кондратюка» МОН України,  
доцент кафедри прикладної  
екології та природокористування

кандидат технічних наук  
**КУЗНЄЦОВ Сергій Іванович,**  
Херсонський національний технічний університет  
МОН України, доцент кафедри хімії, екології та  
безпеки життєдіяльності

Захист дисертації відбудеться “11” травня 2021 р. о 14.30 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.002.05 у Національному технічному університеті України "Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського" за адресою: 03056, м. Київ, просп. Перемоги, 37, корпус № 19, ауд. 201/1.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Національного технічного університету України "Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського" за адресою: 03056, м. Київ, просп. Перемоги, 37.

Автореферат розісланий “ ” квітня 2021 р.

В. о. вченого секретаря  
спеціалізованої вченої ради Д 26.002.05,  
доктор технічних наук, професор

Т. О. Шаблій

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** Періодичний контроль повітряних і газових середовищ на виробництві та екологічних небезпечних об'єктах (технологічні суміші, промислові викиди, повітря робочої зони та промислових майданчиків, атмосферне повітря населених пунктів, транспортні магістралі) здійснюється за допомогою портативних аналізаторів і мобільних хімічних лабораторій, оснащених відповідним обладнанням для разового миттєвого відбору зразків. Забруднення об'єктів відбувається безперервно, носить випадковий характер і залежить від виду технологічного процесу, особливостей функціонування обладнання, кратності повітрообміну в контрольованих зонах, атмосферного переносу забруднюючих речовин. Відбор разових проб проводиться за графіками, не пов'язаними з цими факторами, тому такі проби є неінформаційними. Результати аналізу цих проб не можуть бути використані для розрахунку середньозмінних, середньодобових і, особливо, середньомісячних та середньорічних значень викидів і концентрацій забруднюючих речовин в контрольованих середовищах. Вони характеризують забруднення повітря або потоку викидних газів тільки за період пробовідбору. Сучасним вимогам екологоаналітичного моніторингу задовольняють способи і пристрої, що засновані на безперервному контролі повітряного середовища, які дозволяють отримувати достовірні результати. Для забезпечення екологічної безпеки ряду промислових об'єктів необхідним є контроль забруднюючих речовин за організованими викидами (у технологічних викидних і вентиляційних газах) і в неорганізованих викидах (витоках з технологічного обладнання, газовиділення з речовин, матеріалів, виробів). Такий екологічний моніторинг дозволяє оперативно виявляти джерела викидів, встановлювати причини цих викидів, з мінімальними втратами усувати порушення технологічних процесів, виявляти порушення герметичності обладнання, недоліки в умовах зберігання та застосування сировини, готової продукції та реально підтримувати безпечний рівень забруднення повітря. Тому актуальним є створення постійно діючої комплексної багатофункціональної газоаналітичної системи на основі малогабаритних (мініатюрних) сенсорних пристроїв тотального конструктивного виконання вітчизняного виробництва, які працездатні при будь-якій просторовій орієнтації та дозволяють проводити контроль і в важкодоступних місцях. Ця комплексна система повинна бути включена до трьох стандартних модулів системи екологічної безпеки і мати метеокомплекс для визначення швидкості і напрямку вітру (з метою прогнозування екологічно безпечної обстановки), газоаналізatori з сенсорними пристроями (як на основі твердих, так і на основі матричних електrolітів), цифрові дисплеї, у яких є звукова та світлова сигналізація і відбувається комутація ланцюгів змінного струму для введення в дію системи аварійного захисту. При цьому сенсорні пристрої повинні мати лінійну залежність струмового сигналу від концентрації визначуваного компонента, експлуатуватися від -30 до +50 °C та з високою точністю визначати широкий спектр газів (наприклад, хлор, сірководень) в діапазоні концентрацій від

5 до 25000 ppm, бути технологічними в виконанні (мініатюризація, інтеграція з елементами мікроелектроніки), простими в обслуговуванні (діагностика, калібрування), з низьким енергоспоживанням, дешевими.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Робота виконувалась відповідно до «Концепції національної екологічної політики України на період до 2020 року», затвердженою розпорядженням Кабінету Міністрів України від 17.10.2007 р. № 880-р, в рамках держбюджетних тем Міністерства освіти і науки України: «Створення електрохімічних газових сенсорів для визначення сірководню у повітрі та технологічних середовищах» (ДР № 0111U002202), «Наукові засади створення електрохімічних модулів у складі газових сенсорів та генераторів» (ДР № 0113U002443), «Створення джерела мікропотуку сірководню для засобів моніторингу та запобігання забрудненню повітряного середовища» (ДР № 0113U001592), в яких здобувач був виконавцем і одним із авторів заключних звітів. Промислові випробування розробленого інтегрованого комплексу сенсорних пристроїв проведені в рамках науково-технічного співробітництва з ПрАТ «Украналіт» (м. Київ), НПФ «Оріон» (м. Харків), «Спеціальна електроніка» (м. Миколаїв).

**Мета і завдання дослідження.** Мета дисертаційної роботи полягала в розвитку наукових засад сталих природо-технічних систем як основного фактору забезпечення екологічної безпеки промислових та цивільних об'єктів; в створенні апаратно-технічного комплексу контролю повітряного середовища екологічно небезпечних виробництв на основі сенсорних пристроїв (чутливі елементи, первинні перетворювачі, сенсори, мікрогенератори, блок-модулі), що дозволить інтегрувати їх в Державну систему екологічної безпеки України.

Для досягнення зазначеної мети необхідно було вирішити такі завдання:

- обґрунтувати вибір матеріалів, як для електродів, так і для сепараторів сенсорних пристроїв; провести синтез ряду твердих та матричних електролітів, визначити їх електропровідність, опір та обґрунтувати склад сенсорів (хлору, сірководню);
- запропонувати сенсорні системи, виготовити на їх основі чутливі елементи сенсорів та визначити метрологічні характеристики за стандартизованими методиками Укрметртестстандарт;
- створити та дослідити мікрогенератори хлору та сірководню, які дозволять калібрувати сенсори без використання балонних повірочних газових сумішей;
- інтегрувати чутливі елементи сенсорів та комірки мікрогенераторів в один єдиний блок-модуль та експериментально дослідити масообмін в них;
- розробити алгоритм визначення зон розташування сенсорних пристроїв як по одинці (роздільні), так і в комплексі (інтегровані);
- провести лабораторні та промислові випробування сенсорних пристроїв та визначити їх придатність при адаптуванні в газоаналізаторах;
- створити інтегрований апаратно-технічний комплекс засобів контролю газових викидів як для прогнозової оцінки якості повітря, так і для практичної реалізації моніторингу повітряного середовища в рамках системи екологічної безпеки.

*Об'єкт дослідження* – газоаналітичні системи на основі різноманітного класу електролітів (твердих та матричних) для контролю повітряного середовища.

*Предмет дослідження* – фізико-хімічні закономірності процесів, що перебігають в сенсорних пристроях, поведінка високочутливих газоаналітичних систем з використанням мікросенсорної технології, розробка на їх основі апаратно-технічного комплексу сенсорних засобів з визначенням їх метрологічних характеристик.

**Методи дослідження.** У роботі використані фізико-хімічні методи аналізу: вольтамерометрія, потенціометрія, рН-метрія, кулонометрія. Кількісний склад газоповітряних сумішей та розчинів визначався методами аналітичної хімії. Використовуючи інфрачервону спектроскопію (ІЧ) та спектроскопію комбінаційно-розсіяного світла (КРС) визначалася модифікація синтезованих твердих електролітів (структура та сингонія). Дослідження фазового складу та параметрів кристалографічних комірок виконувалося у сертифікованій лабораторії «Навчально-науковий центр рентгеноструктурного дослідження» КПІ ім. Ігоря Сікорського. Метрологічні характеристики сенсорних пристроїв визначалися за стандартизованими методиками ДП «Укрметртестстандарт». Для визначення кількісних і якісних характеристик витоків і викидів використовувалися інструментальні газоаналітичні засоби, які внесені в Державний реєстр засобів вимірювання) та розрахунково-аналітичні методи (Методика ОНД-86 та програмний комплекс ТОХІ+). Для моделювання сигналів сенсорних систем, розрахунку похибки вимірів використовувалися сучасні комп'ютерні програмні пакети.

**Наукова новизна одержаних результатів.** У дисертаційній роботі розглянуті досягнення та визначені перспективні шляхи розвитку газоаналітичного контролю за допомогою сенсорних пристроїв для повітряного моніторингу:

- вперше обґрунтована ідея щодо можливості створення інтегрованого комплексу сенсорних пристроїв як складової системи екологічної безпеки України з покращеними метрологічними характеристиками за рахунок використання блоків-модулів в газоаналізаторах (для попереднього «тренування» чутливих елементів, первинних перетворювачів, сенсорів мікрогенератором);

- запропонована методика прогнозування викидів забруднюючих речовин в атмосферне повітря та їх джерел з використанням програмного комплексу ТОХІ+, визначені розміри зон ураження для малих та великих джерел та встановлена залежність різних параметрів зони забруднення від потужності викиду, від хмарності і швидкості вітру, від часу доби;

- створено та досліджено дво- та триелектродні сенсорні системи без дорогоцінних металів з синтезованими твердими або матричними електролітами, на основі яких створено чутливі елементи, первинні перетворювачі та сенсори хлору та сірководню;

- вперше створено та доведено використання як поодинокі, так і в блок-модулях, мікрогенераторів хлору та сірководню, які за діапазоном концентрацій та допустимою похибкою її відтворення відповідають вимогам калібрування газоаналізаторів;

– вперше доведено, що використання блок-модулів дозволяє скоротити швидкодію сенсорів;

– вперше обґрунтовано та практично реалізовано інтегрований комплекс технічних засобів контролю газових викидів для системи екологічної безпеки в складі сенсорних.

**Практичне значення одержаних результатів.** Створені експериментальні зразки двоелектродних чутливих елементів сенсорів хлору без використання дорогоцінних матеріалів та триелектродних чутливих елементів сенсорів сірководню вагою до 10 г, які відрізняються високою селективністю (не реагують на  $\text{NH}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ ) і мають час реагування (швидкодію до 30 с) (захищено патентами). Проведено лабораторні випробування цих сенсорів, що дозволило адаптувати їх у вітчизняному виробництві газоаналізаторів та газоаналітичних систем для визначення токсичних домішок у повітрі (НВП «Оріон», м. Харків; «РОСС», м. Харків; «Спеціальна електроніка», м. Миколаїв).

Вперше створено мікрогенератори хлору та сірководню, які за діапазоном концентрації сірководню (хлору) та допустимою похибкою її відтворення відповідає вимогам калібрування газоаналізаторів (до 15 %). Визначена здатність мікрогенератора сірководню генерувати сірководень із виходом за струмом близьким до 99 % (для хлору 100 %), при струмових навантаженнях 1...30 мА. Розроблено і виготовлено зразки блок-модулів у складі чутливих елементів сенсорів хлору та сірководню і мікрогенераторів цих газів з роздільними системами. Виготовлено напівпромислові партії сенсорних пристроїв хлору та сірководню, проведено їх промислові випробування. Підприємство газоаналітичного профілю НВП «Оріон» прийняло рішення про використання патентів на ці сенсорні пристрої (продано 2 ліцензії).

З використанням сенсорних пристроїв КПІ ім. Ігоря Сікорського корпорація УКРАТОМПРИЛАД розробила Систему комплексного екологічного моніторингу (СКЕМ) для промислового регіону міста Кам'янське (Дніпродзержинськ), території зони впливу хвостосховищ, селищ Таромське і Сухачівка. Запропоновано УКРАТОМПРИЛАДу включити до структурної схеми СКЕМ міста Кам'янське програмний комплекс ТОХІ+ для проведення прогнозування наслідків забруднення атмосферного повітря. Рекомендовано доповнити стандартний модуль «Екологічний моніторинг» Національної системи екологічної безпеки СКЕМом зі створеними елементами інтегрованого комплексу сенсорних пристроїв.

Практичне значення одержаних результатів підтверджується наведеними у Додатках дисертації актами промислових випробувань та впроваджень.

**Особистий внесок здобувача** полягає у самостійному проведенні аналізу наукової та патентної інформації, розробленні та апробації методик проведення експериментальних досліджень, обробленні отриманих результатів, виготовленні макетів та напівпромислової партії сенсорних пристроїв, виконанні експериментальних досліджень на лабораторних установках та участі в проведенні промислових випробувань на підприємствах газоаналітичного профілю. Формулювання теми, мети, постановка завдань дисертації, обговорення результатів досліджень, їх інтерпретація та узагальнення, формулювання

висновків здійснювалося разом із науковим керівником, д.т.н., проф. Гомелею М. Д. Автор висловлює глибоку подяку д.т.н., проф. Лінючевій О. В., к.т.н., с.н.с. Кушмируку А. І., к.т.н., доц. Букету О. І. та к.т.н., доц. Косогіну О. В., які були ідеологами створення сенсорних пристроїв. Синтез та дослідження нових твердих електролітів проводився разом із магістром Матвєєвим О. Рентгенофазовий аналіз синтезованих зразків твердих електролітів та зображення СЕМ було виконано співробітниками сертифікованої лабораторії «Навчально-науковий центр рентгеноструктурного дослідження» КПП ім. Ігоря Сікорського.

**Апробація результатів дисертації.** Основні положення дисертаційної роботи та результати досліджень доповідалися, обговорювалися і отримали схвалення на міжнародних, українських науково-технічних та науково-практичних конференціях: 5 Міжнародна науково-практична конференція «Сенсорна електроніка і мікросистемні технології» (Одеса, 2012); 63<sup>rd</sup> Annual meeting of the International Society of Electrochemistry «Electrochemistry for advanced materials, Technologies and Instrumentation» (Prague, Czech Republic, 2012); 6 Международная научно-техническая конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Химия и современные технологии» (Дніпропетровськ, 2013); XV конференція молодих вчених та студентів-хіміків південного регіону України з міжнародною участю (Одеса, 2013); 6 Международная конференция «Современные проблемы физической химии» (Донецк, 2013); 10<sup>th</sup> International Electrochemistry meeting (Konya, Turkey, 2013); 64<sup>rd</sup> Annual meeting of the International Society of Electrochemistry (Santiago de Queretaro, Mexico, 2013); V Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів "Хімічні Каразінські читання-2013" (Харків, 2013); XVI Міжнародна науково-практична конференція студентів, аспірантів і молодих вчених "Екологія. Людина. Суспільство" (Київ, 2013); V Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології (Київ, 2014); VII Міжнародна науково-технічна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімії та сучасні технології» (Дніпропетровськ, 2015).

**Публікації.** Основні наукові положення і результати за темою дисертації опубліковані у 28 наукових працях, з них 4 колективні монографії, 8 статей у наукових фахових виданнях (у тому числі 3, які включені до наукометричних баз Scopus та Web of Science Core Collection, 1 з них входить до ОЕСР), 2 патенти України на корисну модель та 14 тез доповідей на всеукраїнських та міжнародних конференціях.

**Структура і обсяг дисертації.** Дисертаційна робота складається зі вступу, п'яти розділів, висновків, списку використаних літературних джерел (151 найменувань) та додатків. Загальний обсяг становить 183 сторінки, з яких основний текст припадає на 152 сторінки. Робота містить 65 рисунків і 4 таблиці.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ ДИСЕРТАЦІЇ

У вступі обґрунтовано актуальність роботи, визначено мету, задачу, об'єкт та предмет досліджень, відображено наукову новизну та практичне значення отриманих результатів наукових досліджень. Наведено дані щодо особистого

вкладу здобувача, апробацію та публікації основних результатів досліджень, подано структуру та об'єм дисертаційної роботи.

**Перший розділ** присвячено екологічно-корозійному моніторингу на основі сенсорних пристроїв. Висвітлені екологічні проблеми та методи і засоби моніторингу газів у повітряному середовищі на прикладі хлору та сірководню. Наведено різновиди сенсорів, проведено аналіз та співставлення їх характеристик, визначено недоліки та переваги одного класу від другого. Обґрунтовано зроблено вибір хімічних (амперометричних) сенсорів, які під дією газів генерують електричні сигнали та сенсорні методи контролю. Описано сучасні методи та пристрої по створенню газових сумішей для систематичного калібрування та перевірки сенсорних пристроїв з/без застосування еталонних балонних сумішей, а саме, вбудованих генераторів сірководню та хлору. Виявлено, що на сучасному етапі розвитку комплексу технічних засобів для екологічної безпеки з контролю газових викидів та витоків в повітряне середовище існують проблеми, для вирішення яких на підставі розглянутих літературних даних сформульовано задачі досліджень по створенню інтегрованого комплексу з автоматизованими системами раннього виявлення надзвичайних ситуацій та оповіщення.

**У другому розділі** представлено детальний опис об'єктів та методів досліджень. Зокрема, наведено перелік використаних реактивів, описано методики їх підготовки, показано конструкції чутливих елементів, первинних перетворювачів, кулонометричного скляного дозатора; зазначено матеріали електродів та електролітів для створення сенсорних пристроїв (сенсорів, мікрогенераторів, блок-модулів). Описано фізико-хімічні методи, які були застосовані під час проведення наукових досліджень. Базуючись на фізико-хімічних властивостях визначуваних газів, обґрунтовано зроблено вибір хімічних систем, а відповідно, і матеріалів для композиційних електродів мікрогенераторів та відповідних електролітів, які б забезпечували протягом тривалого періоду неперервної роботи в широкому діапазоні струмових навантажень отримання цих газів зі 100 % виходом за струмом. Визначено концентрацію матричних електролітів та описано методику синтезу нових твердих електролітів на основі гідрат пентаоксиду стибію (ПСК). Проведено вибір та дослідження синтезованих твердих електролітів для сенсорних пристроїв. Використовуючи спектроскопію КРС та ІЧ проведено порівняльний аналіз структурних модифікацій ПСК: класичної (кубічна сингонія, структура пірохлору) та тетрагональної модифікації. На основі зроблених досліджень запропоновано емпіричну формулу одиничної комірки:  $\{[H_3Sb_3O_5(OH)_8]_3[H_5Sb_5O_6(OH)_{18}]\}$ . Речовини, що були отримані в якості твердого електроліту сенсора  $Cl_2$  та  $H_2S$ , характеризувалися доволі високою електропровідністю за звичайних умов ( $R = 9 \text{ Ом}$  і  $\kappa = 1,6 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ). Використовуючи сучасні інструментальні методи аналізу, досліджено фазовий склад та параметри кристалічної комірки. Рентгенограми отриманих зразків представлено на рис. 1. Досліджена морфологія та мікроструктура отриманих зразків ПСК шляхом порівняння СЕМ-зображень на скануючому електронному мікроскопі РЕМ-106 зі збільшенням в 1000 разів (рис. 2). Дослідження електрохімічних процесів на межі контакту «твердий електроліт-електрод» проведено в триелектродній комірці, знімаючи поляризаційні криві в



потенціодинамічному режимі. Як видно з циклічних поляризаційних кривих (рис.3) потенціали зразків ПСК знаходяться в діапазоні від +0,704 В до +0,780 В.

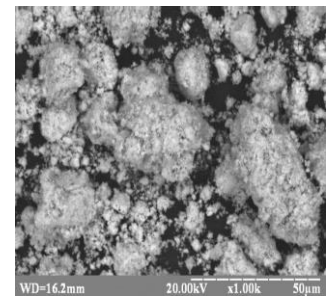
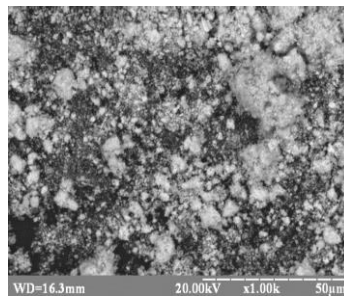
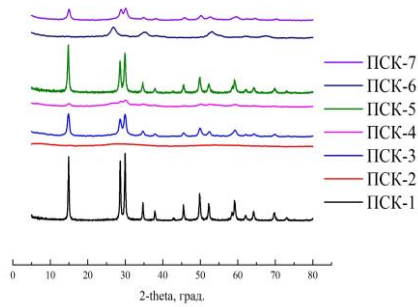
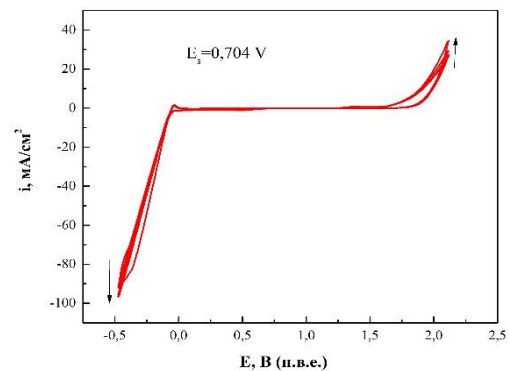
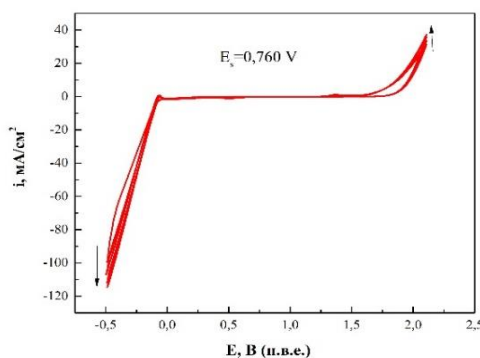


Рисунок 1 – Рентгенограми

Рисунок 2 – СЕМ-зображення ПСК



а

б

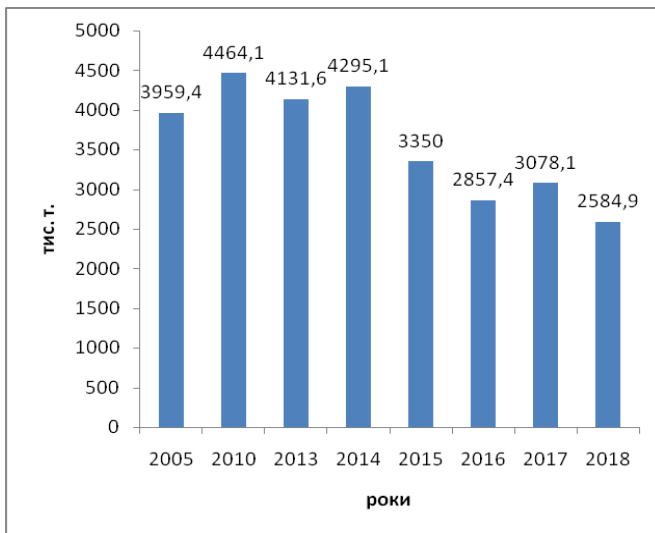
а – ПСК-1; б – ПСК-2

Рисунок 3 – Циклічні поляризаційні криві

Циклування виконувалися від безструмового потенціалу в анодну сторону до +2,1 В та в катодну сторону до потенціалу -0,5 В, потім знову до стартового потенціалу. Усі зразки твердого електроліту мають діапазон стабільності приблизно від -0,1 В до 1,5 В, що дозволило надалі створити на їх основі сенсорні пристрої по визначенню хлору та сірководню і пристрої їх генерації.

Розроблена методика порівняльного оцінювання метрологічних характеристик газових сенсорів з використанням кулонометричного дозатора хлору (в якості робочого еталону) та створеного мініатюрного мікрогенератора хлору (вагою до 50 г) без використання балонних повірочних газових сумішей. Співпадіння значень струмових сигналів, отриманих на сенсорі хлору за використання кулонометричного генератора та мікрогенератора є свідченням коректної роботи мікрогенератора та його придатності для застосування як робочого еталона 2 розряду.

**Третій розділ** присвячений прогнозуванню дифузійних процесів в атмосфері. Наведено статистичний аналіз викидів забруднюючих речовин у атмосферне повітря України за період 2000-2018 рр. (рис. 4). Показана динаміка зниження/збільшення та сталого значення викидів токсичних речовин за областями України (рис. 5). Проведена оцінка забруднення атмосферного повітря



в Україні за даними спостережень, що проводилися у 57 містах на 170 стаціонарних постах та двох станціях транскордонного перенесення. За цей період в Україні спостерігалось з початку зростання обсягу викидів шкідливих речовин у 2005 році, надалі до 2013 року стало значення на рівні 6300 тис. т, а вже з до 3750 тис., тобто, зменшення на 2600 тис. т або 41,3 %. За даними Статистичних довідників України (2005-2018 рр.), за 2013 року почалося зменшення і дійшло більш ніж

Рисунок 4 – Діаграма кількості викидів десятирічний період визначена динаміка зростання/зниження середньорічного вмісту забрудників в атмосферному повітрі за областями України: 1) знизили викиди – Закарпатська (з 26,6 до 3,2 тис. т), Донецька (з 1590 до 784,8 тис. т), Київська (з 106,8 до 48,2 тис. т), Рівненська (з 17,3 до 9,6 тис. т) та Харківська (з 158,7 до 45 тис. т); 2) збільшили викиди – Вінницька (з 80,1 до 155,8 тис. т), Хмельницька (з 16 до 21,1 тис. т) та місто Київ (з 33,6 до 45,5 тис. т); 3) мають стає значення викидів – Львівська (на рівні 108,6 – 109,1 тис. т) та Одеська (29,6 тис. т).

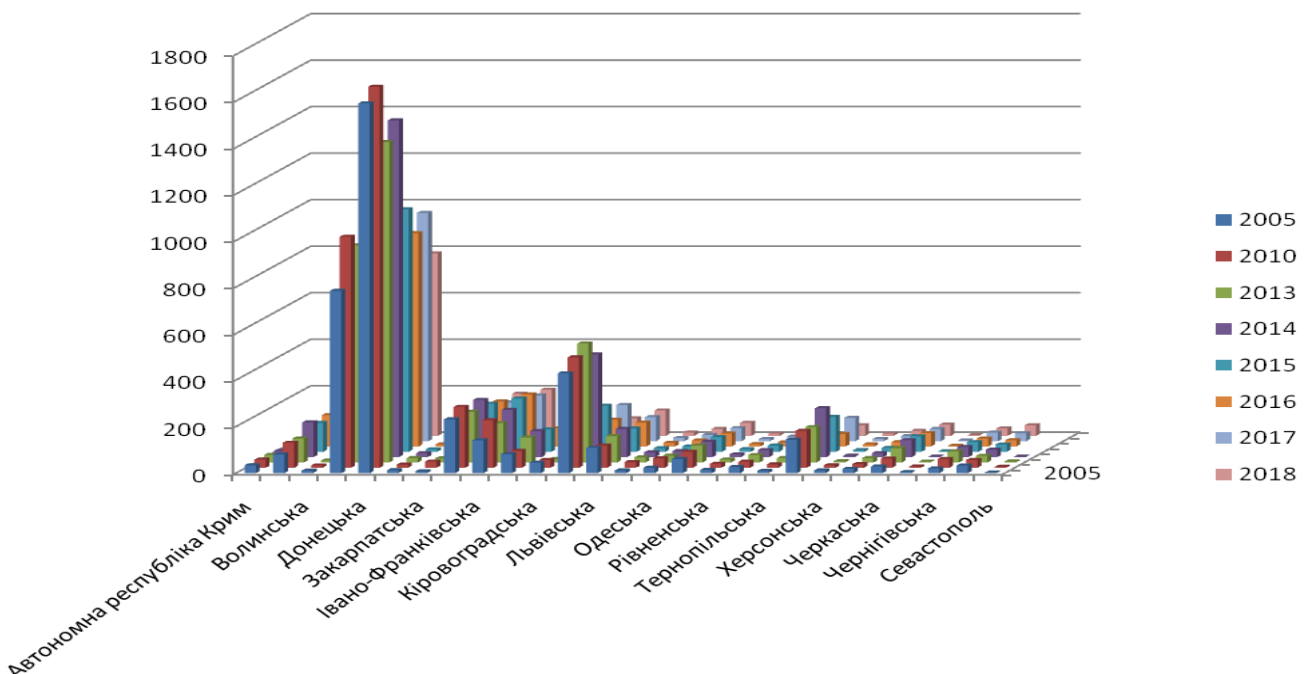


Рисунок 5 – Динаміка зростання /зниження середньорічного вмісту забрудників в атмосферному повітрі за областями України

Наявні статистичні дані (США) свідчать, що найбільша кількість аварій з викидом хлору та сірководню сталась на виробництві в технологічному процесі та

при транспортуванні. Отже, саме ці місця потребують вдосконалення систем безпеки та повинні бути обладнані надійними засобами моніторингу газового середовища, причому, завдяки налагодженій системі аварійного реагування, аварії на промислових об'єктах мають значно менші негативні наслідки, ніж аварії при транспортуванні. Визначено, що найбільш аварійно небезпечними вузлами є арматура цистерн, трубопроводи та контейнери, які обов'язково потребують постійного моніторингу. Визначено понад 30 забруднюючих речовин, їх вміст в повітряному середовищі за гранично допустимими середньодобовими та максимально разовими концентраціями.

В 2018 році найбільше забруднювалося атмосферне повітря викидами від стаціонарних джерел: підприємствами паливно-енергетичного комплексу (31,3 %), а також підприємствами видобудівної (17,7 %) та обробної промисловості (35,2 %). Найбільше скорочення викидів з стаціонарних джерел в 2018 році порівняно із попередніми роками спостерігалось у Донецькій, Харківській, Закарпатській та Київській областях. Проти 2013 року поменшало викидів (забрудників) у містах Калуш, Бердянськ, Миколаїв, Біла Церква, Чернігів, Луцьк. Залишився досить великим рівень забруднення атмосферного повітря та становив 55,8 % від загального обсягу викидів підприємствами Дніпропетровської (657,3 тис. т), Донецької (784,8 тис. т), Запорізької (180,9 тис. т) та Івано-Франківської (198,3 тис. т) областей. Розраховано відсоток середньозваженого вмісту окремих іонів у загальній мінералізації атмосферних опадів в Україні, а саме, іонів хлору, що становить біля 2 %. Враховуючи надзвичайну токсичність хлору та сірководню, їх значні обсяги виробництва і використання, обґрунтовано використання особливих заходів безпеки, що серед іншого, включають створення надійних та чутливих засобів моніторингу повітряного середовища – газоаналізаторів на основі сенсорних пристроїв: чутливих елементів хлору, сірководню та блок-модулів для перевірки газоаналітичного обладнання.

Запропоновані методи розрахунку розсіювання шкідливих домішок в атмосфері, використовуючи для опису поля концентрації від джерел забруднення: модель градієнтного переносу (К-теорія атмосферної дифузії) та Гауссову (або Сеттона) моделі. Запропоновано, що перед тим, як проводити розрахунки згідно даної методики, необхідно отримати інформацію про джерела забруднюючих речовин, тобто провести аудит з визначенням кількісних і якісних характеристик викидів забруднюючих речовин. Оцінку викидів від неорганізованих джерел виконують за допомогою розрахунково-аналітичних методів, які базуються на питомих технологічних показниках, балансованих схемах, закономірностях протікання фізико-хімічних процесів, а також на поєднанні інструментальних вимірів і розрахункових формул, які враховують параметри конкретних неорганізованих джерел.

Запропоновано використання програмного комплексу (методика TOXI+), який дозволяє прогнозувати та проводити оперативну оцінку ситуації в галузі забезпечення хімічної безпеки, завдяки можливості моделювання аварійних ситуацій з викидом до атмосфери токсичних речовин з урахуванням метеоданих, які поступають з метеостанцій або іншого джерела даних, сигналів від сенсорів газоаналізаторів, інформації про стан обладнання. Функціональними

можливостями TOXI+ (рис. 6) є: оцінка розмірів зон ураження шляхом фізико-математичного моделювання аварій за участю токсичних та вибухопожежнебезпечних речовин, а також кількість людей, які потрапили до зони ураження; візуалізація зон ураження на планах місцевості, виконаних в форматах AutoCAD; автоматичний запуск сценаріїв аварій при спрацюванні сенсорів газоаналізаторів або інших зовнішніх сигналів; урахування в розрахунках даних з метеостанцій та параметрів технологічних процесів, які потрапляють із АСУ ТП, SCADA; передача результатів розрахунків до сторонніх систем, наприклад, до системи оповіщення.

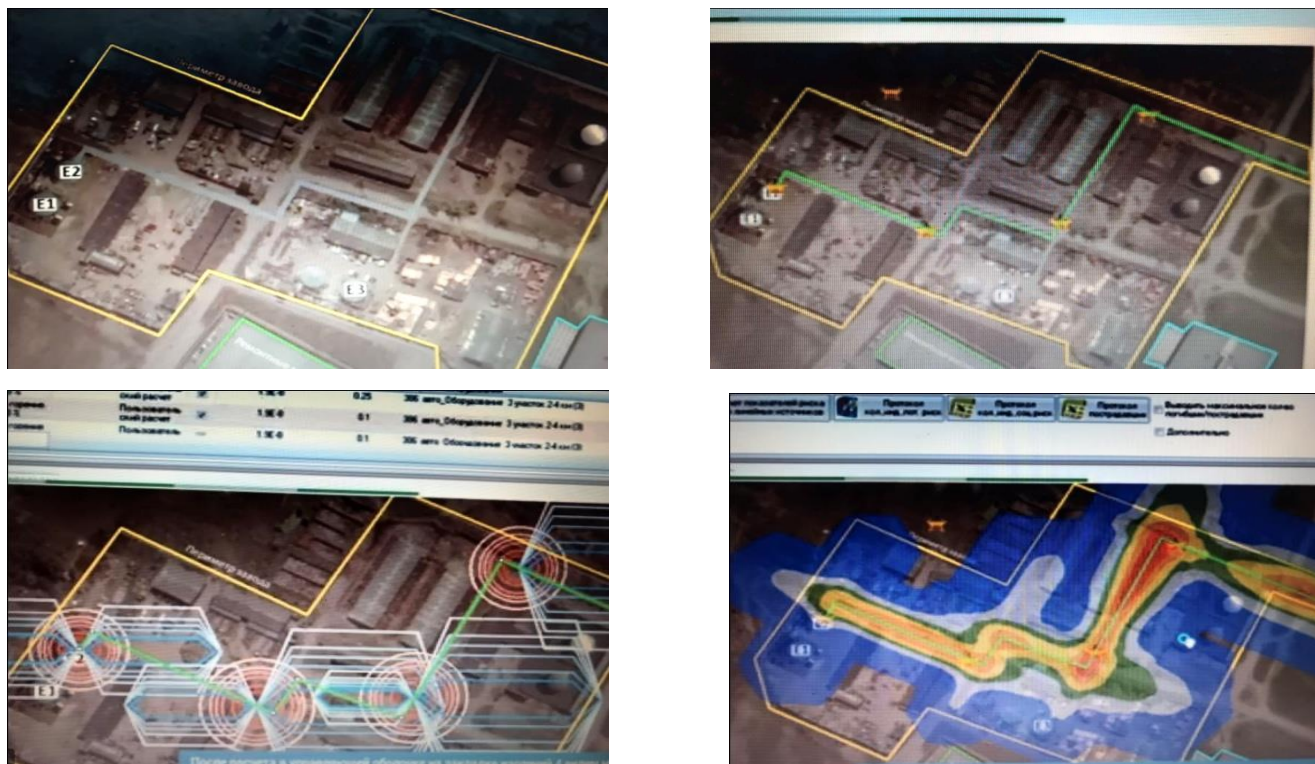


Рисунок 6 – Функціональні можливості TOXI+

Отримано результати оцінки наслідків аварійних викидів забруднюючих речовин в атмосферу зі сховищ газоподібного хлору з використанням сенсорів уніфікованої серії КПП ім. Ігоря Сікорського. Визначено вплив різних метеорологічних умов на характер поширення домішки. Розрахунковий час після аварійного викиду склав 60 хв. На рис. 7-9 представлені результати цих вимірювань та розрахунків. Виявлено, що концентрація забруднюючого компонента в повітрі прямо пропорційна масі викиду, при цьому координата максимуму концентрації не залежить від потужності джерела. Також виявлено, що зі збільшенням хмарності в денний час доби спостерігається помітне зростання максимальної концентрації забруднюючої речовини. Визначено, що зі збільшенням висоти шорсткості підстильної поверхні зменшується значення максимуму концентрації. Визначено, що зі зміною швидкості вітру змінюються координата і величина максимуму концентрації забруднюючої речовини (чим більше швидкість вітру, тим менше концентрація); зі зміною швидкості вітру змінюється і місце розташування зони забруднення. За програмою TOXI+



представлено профіль концентрації хлору в повітрі атмосфери через 60 хв. після аварійного викиду в умовах темного часу доби. Як видно, значення концентрації істотно перевищують ті, які спостерігалися в денний час. Виявлено, що ніч – найбільш небезпечний час доби за величинами концентрації: розсіювання шкідливої домішки вночі відбувається значно менше, ніж вдень.

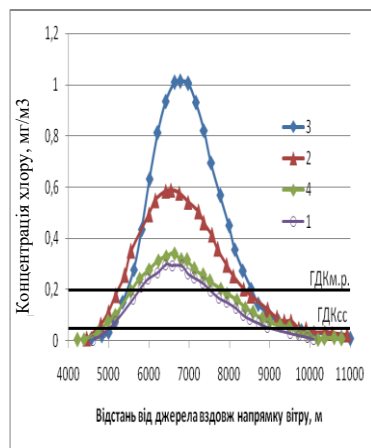


Рисунок 9 — Профілі концентрації хлору після аварійного викиду з малого (1) і великого (2) джерел при стандартних умовах і з малого джерела при максимальній хмарності (3) і мінімальній шорсткості поверхні (4) через 60 хв. після аварії.

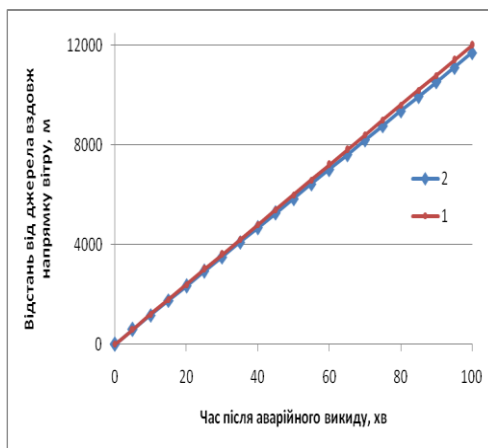


Рисунок 10 — Залежність координати максимальної концентрації вздовж напрямку вітру (1) і координати при переміщенні зі швидкістю вітру (2) від часу після аварійного викиду дня малого джерела при базових умовах

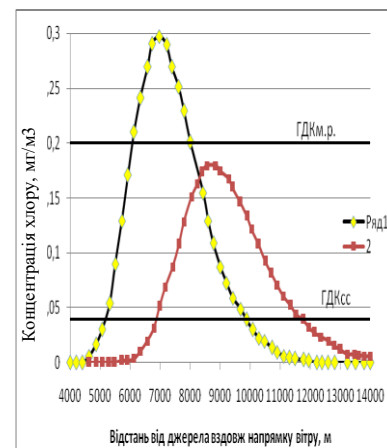


Рисунок 11 — Профілі концентрації хлору після аварійного викиду з малого джерела при базових умовах (крива 1) і при швидкості вітру 2,5 м/с (крива 2) через 60 хв. після аварії.

На рис. 8 представлені залежності максимальної концентрації вздовж напрямку вітру для малого джерела при базових умовах і координати цього максимуму площею в 7,28 км<sup>2</sup>. Визначено, що зміна максимальної концентрації носить характер спадаючої експоненціальної залежності та виявлено, що швидкість поширення шкідливої домішки в атмосфері нижче, ніж швидкість вітру. Показані приклади можливих графічних способів (рис. 10–12) представлення результатів прогнозування наслідків аварійних викидів шкідливих речовин, а саме, представлені профілі концентрації вздовж напрямку вітру (рис. 10) і в часі для фіксованої точки (рис. 11) при аварії на малому (крива 1) та великому (крива 2) джерелах. Більше значення концентрації відповідає аварії на великому джерелі. На рис. 10 представлено сумарний профіль концентрації забруднюючої речовини (крива 3) при аварії одночасно на двох джерелах. Як видно, тах концентрації забруднюючої речовини при аварії на малому (крива 1) і великому (крива 2) джерелах зміщені відносно один одного у часі. Результуючий профіль концентрації свідчить про те, що перевищення ГДК на станції контролю буде спостерігатися протягом усього періоду, коли на відстань від джерела до станції контролю поширюється хмара забруднюючої речовини як від малого, так і великого джерел. Побудована залежність зміни площі зони забруднення в часі після аварійного викиду при аварії на великому джерелі (рис. 11). Як видно, максимальна зона забруднення припадає на момент часу після аварії 67 хв. і

становить 17,5 км<sup>2</sup>. Графічно наведені зони забруднення в результаті аварійного викиду на великому і малому джерелах (рис. 12). Для профілю концентрації забруднюючої речовини вздовж напрямку вітру для заданого моменту часу ліва і

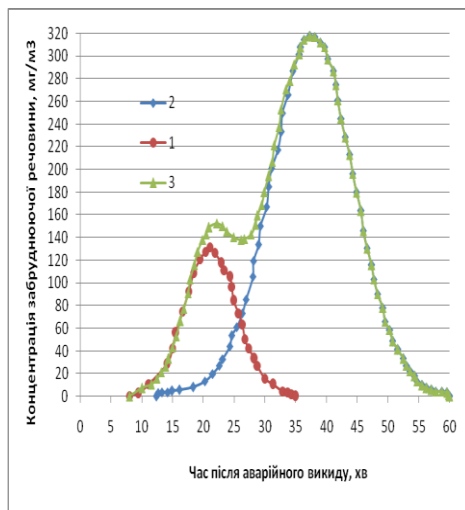


Рисунок 10 — Залежності концентрації забруднюючої речовини від часу після аварійного викиду для точки з фіксованими координатами на місцевості (пост контролю) при аварії на малому (1) і великому (2) джерелах, а також сумарний профіль концентрації (3)

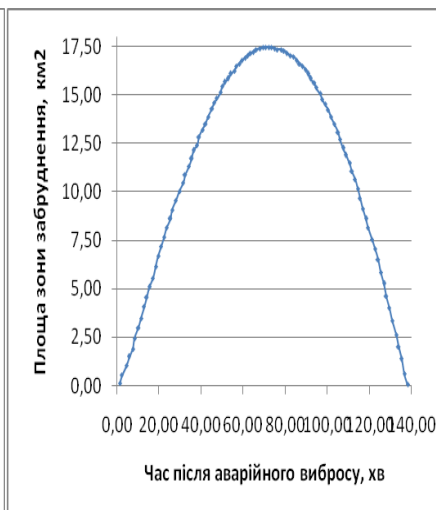


Рисунок 11 — Залежність площі зони забруднення від часу після аварійного викиду при аварії на великому джерелі

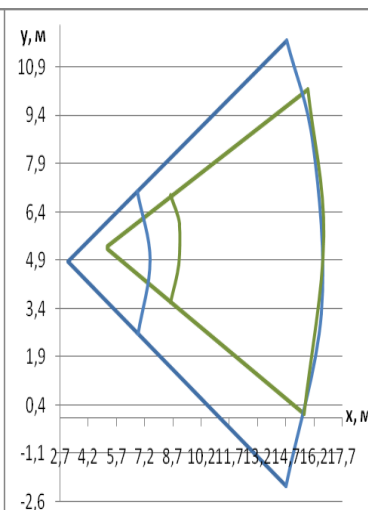
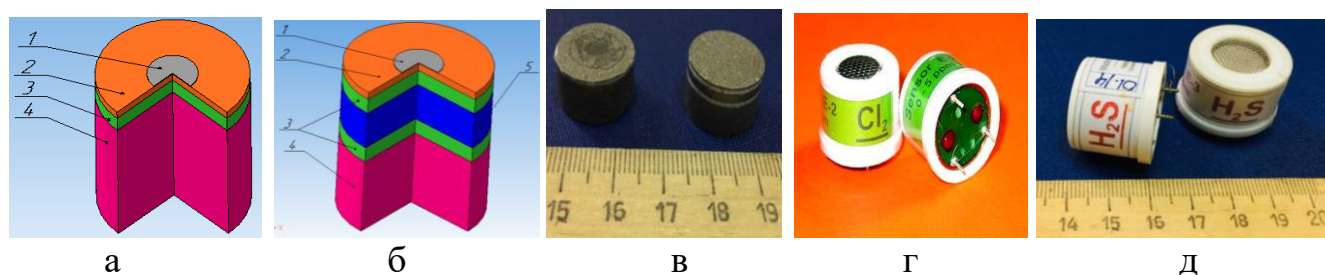


Рисунок 12 — Зони забруднення в результаті аварійного викиду від малого (зелений колір) та великого (синій колір) джерел

права межі побудови обчислюються автоматично. Іноді виникає необхідність примусового завдання кордонів для вивчення профілю концентрації на певному інтервалі відстаней від джерела забруднення вздовж напрямку вітру. Для цього запропоновано використання спеціального підрозділу головного меню програмного комплексу ТОХІ+. Виконавши розрахунки та побудувавши графіки, використовуючи результати, які отримано за допомогою програмного комплексу ТОХІ+, виявлено: координата максимуму концентрації вздовж напрямку вітру не залежить від потужності джерела викиду; значення концентрації забруднюючого компонента в точці з фіксованими просторовими координатами прямо пропорційно потужності джерела викиду; в темний час доби розсіювання шкідливих домішок значно слабше, ніж вдень; площа забруднення в темний час доби менше, ніж вдень, проте значення концентрації шкідливих домішок багаторазово більше; положення зони на координатній площині по відношенню до місця викиду безпосередньо залежить від швидкості вітру; площа і розміри зони сильно залежать від часу, що пройшов після аварії; час зростання і скорочення зони перевищення ГДК обумовлено масою викинутої речовини; площа і геометричні розміри зони також сильно залежать від часу доби, хмарності і швидкості вітру; концентрації хлору, які були заміряні газоаналізатором ДОЗОР-С (в складі якого встановлено розроблений сенсор КПП ім. Ігоря Сікорського) повністю співпадають з розрахунковими значеннями як за

Методикою ОНД-86, так і за ПК ТОХІ+.

**Четвертий розділ** присвячено опису розробки та дослідженню хімічних систем по створенню сенсорних пристроїв як складової інтегрального комплексу для визначення концентрації токсичних речовин у повітряному середовищі. На базі уніфікованої серії сенсорів КПІ ім. Ігоря Сікорського, створені чутливі елементи діаметром 18 мм та висотою 10-12 мм (рис.13) з подальшим апгрейдом у первинні перетворювачі та твердотільні двоелектродний сенсор хлору та триелектродний сенсор сірководню. Комірки чутливих елементів сенсорів виготовлені за технологією пошарового пресування сумішей компонентів. В якості електродних матеріалів використано порошки титану, активовані оксидами кобальту, мангану, олова, сурми та їх композицій з додаванням диоксиду титану.



1 – робочий електрод; 2 – пористий колектор; 3 – сепаратор; 4 – допоміжний електрод; 5 – електрод порівняння

Рисунок 13 – Схема чутливих елементів хлору (а) та сірководню (б) та їх фото (в) і фото сенсорів (г, д)

Використання запропонованих каталітично активних матеріалів дозволило на один-два порядки знизити витрати дорогоцінних металів або взагалі їх не використовувати, а також підвищити селективність сенсорів ( $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ , карбонільні сполуки, при концентраціях порядку 500 ppm на вихідні сигнали сенсорів не впливають). Лабораторні та напівпромислові дослідження сенсорів проводились впродовж 3 років та показали, що в межах встановленого робочого ресурсу (до 8 мА·год) не відбуваються значні зміни метрологічних характеристик. Визначено значення фоновому струму для партії з 20 сенсорів, що не перевищує  $0,05 \pm 0,01$  мкА. Нормування вихідного сигналу сенсорів складає  $1,2 \pm 0,2$  мкА/ppm. Визначено, що вплив температури на струмові сигнали сенсорів має температурний коефіцієнт дифузії хлору (сірководню) у газовій фазі, тобто не буде перевищувати 0,5 % на  $1^\circ\text{C}$ . Розроблені сенсори можна експлуатувати як в дифузійному режимі, так і з примусовою подачею газової суміші.

Зразки мікрогенераторів хлору (МГХ) (рис.14) виготовлені за такою ж методикою, що і сенсори, у вигляді таблеток діаметром 18 мм і товщиною 5 мм послідовним пресуванням шарів порошкових сумішей, які відповідають електродам, струмопідводам, електроліту й сепаратору у матриці з порошку титану, активованого  $\text{RuO}_2$  і  $\text{TiO}_2$ , суміші порошоків хлориду срібла, аеросилу й фторопласта ФТ-4. При напрузі на клеммах мікрогенератора 1,7 В починається процес виділення хлору зі 100 % виходом за струмом. Ресурс експлуатації мікрогенератора хлору визначався за кількістю пропущеної електрики при

постійній силі струму. МГХ має високі динамічні характеристики. При силі струму 0,25 мА це відповідає концентрації хлору в повітрі 16,5 мг/м<sup>3</sup>.

Створено та досліджено мікрогенератор сірководню (МГС), який в своєму складі містить пористий анод з активованого діоксидом рутенію порошку титану, гідрофілізований шар (суміш порошків титану і силікагелю), що містить запас електроліту і слугує демпфером при зміні об'єму електроліту через коливання відносної вологості оточуючого газового середовища в межах 35...95 %, та діафрагму. Визначено оптимальний склад МГС, а саме, в якості аноду – титан, активований діоксидом рутенію та газогенеруючий електрод (катод) зі  $\text{Ag}_2\text{S}$ . Визначено вплив газодинамічного режиму та витрати газу-носія на метрологічні характеристики роботи МГС. Робоча напруга МГС становить 1 В.

Досліджено мікрогенератори, в яких протягом тривалого періоду безперервної роботи в широкому діапазоні струмових навантажень генерується хлор зі 100 % виходом за струмом та сірководень 90-99,6 %. Розроблені МГХ та МГС працездатні при будь-якій просторовій орієнтації. При виготовленні комірок мікрогенераторів була застосована технологія, що була задіяна при виготовленні сенсорів (чутливих елементів). Тобто, як чутливий елемент, так і елемент МГХ та МГС являють собою пресовані циліндричної комірки одного типорозміру ( $\varnothing$  18 мм,  $h=10-12$  мм) та маси (до 50 г), але з енергетичної точки зору ці об'єкти є принципово різними хімічними системами: чутливий елемент сенсора – хімічне джерело струму, а мікрогенератор – електролізером. При цьому, і сенсор (чутливий елемент), і мікрогенератор монтуються в декількох комбінаціях (планарного та тандемного) розміщення та складають блок-модулі, який уявляє собою (рис. 14) корпус діаметром 30 мм та висотою 24 мм. Чутливий електрод сенсора звернений до захисної ґратки з титанової фольги товщиною 0,2 мм. Мікрогенератори встановлені співвісно до сенсорів. Кільцеві титанові контакти сенсора та мікрогенератора з'єднані гнучкими дротами, що виведені на тильну сторону корпусу з маркуванням полярності «+» та «-». Газ (хлор або сірководень) утворюється на аноді мікрогенератора і діє на сенсор. Величина струму стабілізується при 110 мкА та 150 мкА за  $I_r = 1,0$  мА і  $I_r = 1,5$  мА відповідно.

Таким значенням струму в режимі при 20 л·год<sup>-1</sup> подачі на сенсор хлорповітряної суміші відповідають концентрації хлору 100 мг·м<sup>-3</sup> (33,5 ppm) та 136 мг·м<sup>-3</sup> (45,6 ppm). Визначено, що при дифузійному режимі експлуатації блок-модуля нормування вихідного сигналу дорівнює 0,4 мкА·мг<sup>-1</sup>·м<sup>3</sup> при 20 мг·м<sup>-3</sup>. Практичний інтерес становив дослідження блок-модуля, в якому чутливий елемент сенсора і комірка МГХ та МГС були б орієнтовані певним чином, що дозволяє визначати концентрацію хлору або сірководню в повітрі й проводити періодичну діагностику чутливого елемента сенсора. За отриманими дослідженнями побудована залежність вихідного сигналу від сили струму відповідно на МГХ і на зовнішньому генераторі хлору. Для обох типів генераторів спостерігається прямопропорційна залежність. Це вказує на можливість точної перевірки вихідного сигналу сенсора (чутливого елемента) від МГХ. Час стабілізації вихідного сигналу  $\tau_{0,9}$  для режиму роботи комірки з МГХ становить 200-500 с. Визначено ресурс МГХ та МГС, який достатній для здійснення відповідно відно 7200 та 3600 повірок. Таким чином, обґрунтовано застосування





1 – блок-модуль (сенсор – мікрогенератор); 2 – чутливий елемент сенсора; 3 – сенсор хлору; 4 – автономний мікрогенератор хлору

Рисунок 14 – Фото сенсорних пристроїв як елементів інтегрованого комплексу для екологічного моніторингу

інтегрованого блок-модуля у будь-якому варіанті; дозволяє скоротити тривалість калібрування/піврки у 5 разів; швидко та дистанційно тестувати, повіряти, тренувати пристрої, що встановлені у важкодоступних та небезпечних для знаходження людей місцях.

Доведено, що створені сенсорні пристрої (чутливі елементи, первинні перетворювачі, автономні мікрогенератори, блок-модулі в складі сенсора та мікрогенератора) придатні для безперервної роботи на протязі 2 років у повітряному середовищі з відносною вологістю від 10 до 90 % (короткочасно при 0÷100 % без крапельної конденсації) при температурах від –30 до +50 °C та у присутності будь яких парогазових домішок на рівні кількох ГДК. Розроблені сенсори без попередньої підготовки (активації) здатні вимірювати концентрацію газових домішок для хлору (від 5 до 25000 ppm), для сірководню (0-100 ppm) з часом відгуку 90 % сигналу менше 10 с або з часом відгуку 95 % сигналу не менше 15 с. При цьому абсолютна похибка вимірювання не більше +15 %. На основі розроблених чутливих елементів, первинних перетворювачів, сенсорах, мікрогенераторах та блоках-модулях створено апаратно-технічне забезпечення для отримання даних про стан повітряного середовища (ідентифікація шкідливих газових речовин).

**П'ятий розділ** присвячений практичному використанню інтегрованого комплексу на основі створених сенсорних пристроїв з автоматизованими системами виявлення надзвичайних ситуацій. Виготовлена партія сенсорних пристроїв та проведено промислові випробування на НВФ «Оріон», «Спеціальна електроніка», «РОСС» (рис. 15). За результатами випробувань розроблені сенсорні пристрої впроваджено у виробництво газоаналізаторів вищеназваних фірм.

Проведені випробування показали сумісність розроблених сенсорів (хлору та сірководню) та мікрогенераторів цих газів із електронною системою газоаналізатора та відповідність результатів до заявлених у технічних описах сенсорних пристроїв. Проведено накопичення статистичних даних про роботу газоаналізаторів «Дозор-С», оснащених сенсорами хлору та сірководню з визначення корозійного стану металевих конструкцій і апаратів на підприємствах

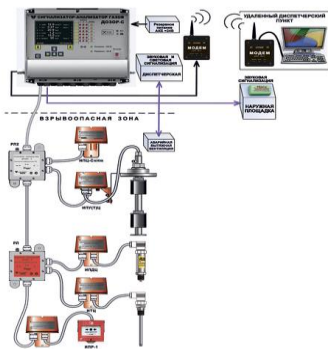


Рисунок 15 – Створений інтегрований комплекс сенсорних пристроїв в газоаналізаторах «Оріон», «Спеціальна електроніка», «РОСС»

виробництва молочної продукції та броварнях. Проведено промислове випробування сенсорів та мікрогенераторів сірководню в складі приладів НВФ «Спеціальна електроніка». За цими результатами запропоновано створення лабораторного випробувального стенду для метрологічного забезпечення газоаналітичних вимірювань, що відповідає ПГС 2-го розряду, який використовується для діагностики та перевірки стаціонарного газоаналізатора з розробленими сенсорними пристроями в умовах підвищеної вологості та наявності конденсату при коливаннях температур від +30 до -35 °С. Корпорацією УКРАТОМПРИЛАД розроблена Система комплексного екологічного моніторингу (СКЕМ) зі створеним інтегрованим комплексом сенсорних пристроїв КПП ім. Ігоря Сікорського для прогнозування забруднення атмосфери промислового регіону міста Кам'янське (Дніпродзержинськ), території зони впливу хвостосховищ, селищ Таромське і Сухачівка (рис. 16).

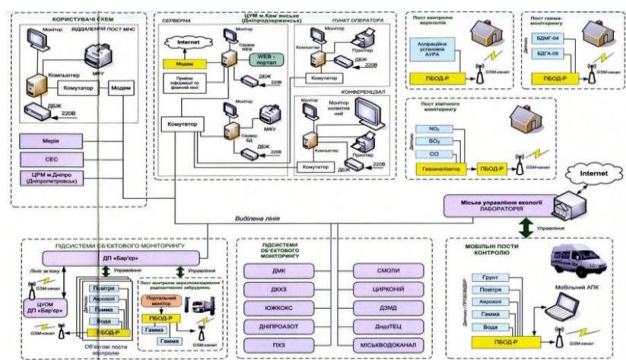
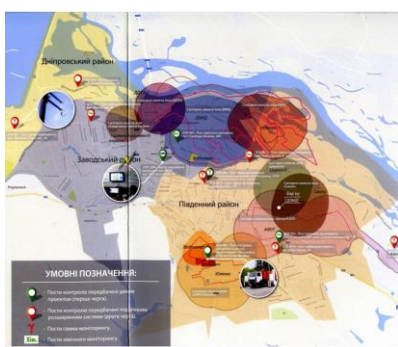


Рисунок 16 – Структурна схема СКЕМ міста Кам'янське (Дніпродзержинськ)

Запропоновано УКРАТОМПРИЛАДу, використовувати додатково в системі СКЕМ, крім впроваджених сенсорних пристроїв КПП імені Ігоря Сікорського ще й програмний комплекс ТОХІ+. Розроблена СКЕМ у порівнянні з закордонними системами моніторингу (США, Англії, Росії) дозволяє підвищити ефективність

отримання об'єктивної інформації про екологічний стан в промисловому регіоні. Доведено, що впровадження створеного комплексу сенсорних пристроїв дозволяє інтегрувати його до Національної системи екологічної безпеки в ролі первинних джерел достовірної інформації.

## ВИСНОВКИ

Унаслідок виконання дисертаційної роботи вирішено важливе науково-технічне завдання – створено інтегрований апаратно-технічний комплекс системи повітряного моніторингу для екологічно небезпечних промислових об'єктів на основі розроблених сенсорних пристроїв.

1. Зроблено статистичний аналіз викидів забруднюючих речовин у атмосферне повітря за період 2000-2018 рр. Показана динаміка зниження/збільшення та сталого значення викидів токсичних речовин за областями України.

2. Синтезовані та досліджені тверді електроліти та обрано зразки з характеристиками  $R = 9 \text{ Ом}$  і  $\kappa = 1,6 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ , які вперше використано в сенсорних пристроях.

3. Вперше створені інноваційні двоелектродний сенсор хлору в різних діапазонах (від 5–25000 ppm) та триелектродний сенсор сірководню (від 1 до 100 ppm), які мають найкращі метрологічні характеристики з терміном працездатності до 2 років та меншу в 3 рази вартість в порівнянні з сенсорами британської фірми “City Technology” за рахунок відмови від використання дорогіших матеріалів. Проведений порівняльний аналіз з аналогами провідних закордонних фірм показав переваги створених сенсорів за селективністю, швидкістю, терміном експлуатації та діапазоном визначення концентрацій токсичних речовин як на рівні  $\text{мг/м}^3$ , так і на рівні  $\text{г/м}^3$ , що дозволяє використовувати їх в багатоканальних газоаналізаторах і які інтегровані в систему екологічної безпеки. Розроблені конкурентоздатні сенсори сірководню та хлору, які можуть стати імпортонезалежними в цьому сегменті, їх застосування дозволяє прецизійно контролювати концентрацію токсичних речовин.

4. Розроблені та досліджені мікрогенератори хлору та сірководню, в яких під час проходження постійного струму генерується хлор зі 100 %, а сірководень з 99,6 % виходом за струмом; зберігають працездатність і можуть експлуатуватися при будь-якій просторовій орієнтації та використовуватися для точного *in situ* дозування цих газів (з ресурсом в 7200 повірочних імпульсів), з основною похибкою генерування не більше 2 %, з додатковим температурним коефіцієнтом – 0,08 % на  $^{\circ}\text{C}$  для діапазону  $-25 \dots +50 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Використання таких автономних мікрогенераторів дозволило відмовитися від громіздких балонних систем дозування повітряно газових сумішей. Створено алгоритм перевірки мікрогенератора хлору від еталонного стаціонарного скляного кулонометричного дозатору. Доказано, що мікрогенератори сірководню та хлору можуть бути внесені до Держреєстру як еталони 2 класу.

5. Запропонована та реалізована ідея щодо інноваційних блок-модулів в осьовому (в одній площині) та тандемному розташуванні чутливого елементу сенсора хлору (сірководню) та комірки мікрогенератора хлору (сірководню) (немає аналогів в світі). Застосування створених мікрогенератора та блок-модуля у складі сенсора (вага до 10 г) та мікрогенератора (до 20 г) разом, дозволило спростити, а в деяких випадках виключи використання громіздких еталонних балонних сумішей газів та спецобладнання при систематичній діагностиці та періодичній калібровці газоаналітичних приладів та ще й дозволило здешевити вартість процедури повірки.

6. Запропоновано та використано програмний комплекс ТОХІ+ для прогнозування наслідків аварійних викидів на небезпечних промислових об'єктах. Розраховано та визначено, що найбільшу небезпеку представляють підвищена хмарність, темний час доби і низька швидкість вітру.

7. Впроваджено у виробництво газоаналізаторів «ЩИТ» (НВФ «РОСС», м. Харків), НВФ «Спеціальна електроніка», м. Миколаїв, «ДОЗОР-С» (НВП «Оріон», м. Харків) створеного інтегрованого комплексу сенсорних пристроїв. Продано дві ліцензії на використання патентів.

8. Запропоновано УКРАТОМПРИЛАДу, використовувати додатково в системі СКЕМ, крім впроваджених сенсорних пристроїв КПП ім.Ігоря Сікорського ще й програмний комплекс ТОХІ+.

9. Розроблені технічні засоби (сенсор, мікрогенератор, блок-модуль) передбачено інтегрувати в Національну систему екологічної безпеки у ролі первинних джерел достовірної інформації. З огляду на конкурентоспроможність, асортимент сенсорних пристроїв і взаємне доповнення цих засобів за переліком їх характеристик дозволило провести впровадження шляхом ліцензування та виконання договорів (для налагодження виробництва). Такий спосіб виведення на внутрішній ринок як Product line depth дозволяє зробити повне перекриття всіх потреб у засобах такого виду сенсорних пристроїв та у всіх можливих цінових категоріях та галузях використання.

## СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

### Колективні монографії:

1. Ushchahovskyi D. Yu., **Linyuichev O. G.**, Tsymbaliuk A. S. (2016). Chlorine emission monitoring in copper electrowinning process from leach solutions of carbonate ores. Promising Materials and Processes in Technical Electrochemistry: Monograph. Kyiv: KNUTD, 171–176. *Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, оброблення результатів досліджень.*

2. Miroshnychenko Iu. S., Kosohin O. V., **Linyuchev O. G.** (2017). Electrochemical device for environmental safety monitoring. Promising Materials and Processes in Technical Electrochemistry: Monograph. Kyiv: KNUTD, 144–151. *Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, оброблення результатів досліджень.*

3. Косогін О. В., Кушмирук А. І., Лінючева О. В., Букет О. І., **Лінючев О. Г.** (2020). Медіаторні системи для сенсорних засобів моніторингу довкілля. Promising materials and processes in applied electrochemistry – 2020: monograph. ed.: V. Z. Barsukov, Yu. V. Borysenko, V. G. Khomenko, O. V. Linyucheva; editor-in-chief V. Z. Barsukov. Kyiv: KNUTD, 156–168. *Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, оброблення результатів досліджень.*

4. Васильєв Г. С., Воробйова В. І., Пилипенко І. В., **Лінючев О. Г.** (2020). Електрохімічна та спектрофотометрична оцінка антиоксидантної здатності наночастинок срібла. Promising materials and processes in applied electrochemistry – 2020: monograph / ed.: V. Z. Barsukov, Yu. V. Borysenko, V. G. Khomenko, O. V. Linyucheva ; editor-in-chief V. Z. Barsukov. Kyiv: KNUTD, 253–265. *Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, оброблення результатів досліджень.*

#### **Статті в наукових фахових виданнях:**

5. Дробязко Л. А., **Линючев А. Г.**, Косогін А. В., Гомеля Н. Д. (2012). Комплексная система воздушного мониторинга для экологически небезопасных промышленных объектов. Сенсорна електроніка і мікросистемні технології, 3, 461–463. (Index Copertnicus, Google Scholar). *Особистий внесок здобувача: критичний аналіз прототипів систем моніторингу повітря та проведення дослідження.*

6. Букет О. І., Лінючева О. В., Блуденко А. В., Нагорний О. В., **Лінючев О. Г.** (2013). Влияние электроосмотических явлений на время переходных процессов в амперометрических газовых сенсорах. Наукові вісті Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут», 6, 83–88. (Index Copertnicus, Google Scholar). *Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, оброблення результатів досліджень.*

7. Гомеля Н. Д., **Линючев А. Г.**, Косогін А. В. (2013). Исследование модельных диффузионных процессов в атмосферном воздухе с помощью электрохимических газовых сенсоров. Вопросы химии и химической технологии, 6, 141–148. (Index Copertnicus, Google Scholar). *Особистий внесок здобувача: створення чутливих елементів сенсорів, проведення експериментальних досліджень, оброблення результатів досліджень.*

8. **Лінючев О. Г.**, Мірошніченко Ю. С., Лінючева О. В., Гомеля М. Д. (2014). Апаратно-технічне забезпечення для визначення рівня забруднення хлором повітряного середовища. Вісник Чернігівського Державного Технічного Університету, 2(73), 237–244. (Index Copertnicus, Google Scholar). *Особистий внесок здобувача: ідея статті, її написання, виготовлення чутливих елементів, первинних перетворювачів, сенсорів, мікрогенераторів, проведення експериментальних досліджень, оброблення результатів досліджень.*

9. Buket O. I., Linyucheva O. V., Nahorniy A. V., **Linuchev A. G.** (2014). Electrochemical chlorine sensor based on the halide electrolyte with mediator for accidental releases. Eastern-European Journal of Enterprise Technologies, 6 (72), 42-47. (SCOPUS, Web of Science). *Особистий внесок здобувача: проведення*

експериментальних досліджень, визначення впливу медіатора, оброблення результатів досліджень.

10. Buket O., Linyucheva O., Nahorniy O., Bludenko A., **Linyuchev O.** (2015). Extending the range of amperometric sensors. Chemistry and Chemical Technology, 9(2), 251–255. (**SCOPUS, Web of Science**). *Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, визначення діапазонів працездатності амперметричних сенсорів, оброблення результатів досліджень.*

11. Doronkina L., Linyucheva O., Gomelya M., **Linyuchev O.**, Havrilova O. (2019). Environmental monitoring of gas emissions into the air with a sensory block. Materials Today: Proceedings, 6 (2), 212-218. (**Іноземне видання, SCOPUS, Web of Science, входить до ОЕСР**). *Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, визначення робочої напруги на сенсорному блоці, розробка мікрогенератора, оброблення результатів досліджень.*

12. Ushchapovskyi D. Yu., **Linyuchev O. G.**, Motronyuk T. I., Linyucheva O. V., Bilchenko O. Yu. (2019). Background technology for purification of polluted aquatic environment and regeneration of concentrated waste nitrate-chloride-sulfate industrial solutions. KPI Science News, 5/6, 95-101. (Index Copertnicus, Google Scholar). *Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, оброблення результатів досліджень.*

#### **Патенти:**

13. Патент України на корисну модель № 82969. Електрохімічна комірка для визначення хлору у повітрі в широкому діапазоні концентрацій: **Лінючев О. Г.**, Лінючева О. В., Кушмирук А. І., Косогін О. В., Блуденко А. В., Нагорний О. В. Заявник і патентовласник Національний університет України «Київський політехнічний інститут». Опубл. 27.08.2013, Бюл. № 18. *Особистий внесок здобувача: запропоновано комірка електрохімічного сенсора, що включає пористий індикаторний електрод з титану та допоміжний електрод, що містить витратну речовину та стабілізатор рН.*

14. Патент України на корисну модель № 82971. Електрохімічна комірка для визначення вмісту сірководню в повітрі: Лінючева О. В., Кушмирук А. І., Косогін О. В., Мірошніченко Ю. С., **Лінючев О. Г.** Заявник і патентовласник Національний університет України «Київський політехнічний інститут». Опубл. 27.08.2013, Бюл. № 16. *Особистий внесок здобувача: запропоновано та розроблено макет комірки електрохімічного сенсора, що включає робочий електрод, виготовлений із нанесеного на титан оксиду мангану (IV) і допоміжний електрод, що містить ЕДМ-2 та електроліт LiCl.*

#### **Тези доповідей:**

15. **Лінючев А. Г.**, Гомеля Н. Д., Букет А. И., Дробязко Л. А. (2012). Комплексная система воздушного мониторинга для экологически небезопасных промышленных объектов. 5 Международная научно-техническая конференция «Сенсорная электроника и микросистемные технологии», СЕМСТ-5, 4-8 июня 2012 г.: тезисы докладов. Одесса, Украина, С.49. *Особистий внесок здобувача:*



*проведення експериментальних досліджень, обробка та узагальнення результатів.*

16. **Линючев А. Г.**, Косогин А. В., Гомеля Н. Д. (2013). Исследование модельных диффузионных процессов в атмосферном воздухе с помощью электрохимических газовых сенсоров. 6 Международная научно-техническая конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Химия и современные технологии», 24 квітня 2013 р.: тези доповідей. Дніпропетровськ, Україна, С.111. *Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, обробка та узагальнення результатів.*

17. Мірошніченко Ю. С., **Линючев О. Г.**, Косогін О. В. (2013). Вибір електрокаталізаторів для підвищення селективності сенсорів сірководню. XV конференція молодих вчених та студентів-хіміків південного регіону України з міжнародною, квітень 2013 р.: тези доповідей. Одеса, Україна, С.12. *Особистий внесок здобувача: запропоновано та розроблено макет комірки сенсора, що включає робочий електрод, виготовлений із нанесеного на титан оксиду мангану (IV) і допоміжний електрод, що містить ЕДМ-2 та електроліт LiCl.*

18. **Линючев А. Г.**, Мірошніченко Ю. С., Косогин А. В. (2013). Интегрированный комплекс технических средств контроля газовых выбросов для экологического мониторинга. XV конференція молодих вчених та студентів-хіміків південного регіону України з міжнародною, квітень 2013 р.: тези доповідей. Одеса, Україна, С. 44. *Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, обробка та узагальнення результатів.*

19. **Линючев А. Г.**, Мірошніченко Ю. С. (2013). Микроблок-модуль на основе сенсора и генератора хлора для интегрированного комплекса средств контроля газовых выбросов. XV конференція молодих вчених та студентів-хіміків південного регіону України з міжнародною, квітень 2013 р.: тези доповідей. Одеса, Україна, С. 58. *Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, обробка та узагальнення результатів.*

20. Линючева О. В, Букет А. И., Нагорный А. В., **Линючев А. Г.** (2013). Расширение рабочего диапазона и увеличение коэффициента преобразования сенсора хлора при помощи гомогенного медиаторного катализа. 6 Международная конференция «Современные проблемы физической химии», 9-12 сентября 2013 г.: тезисы докладов, г. Донецк, Украина, С. 77. *Особистий внесок здобувача: запропоновано комірка сенсора, що включає пористий індикаторний електрод з титану та допоміжний електрод, що містить витратну речовину та стабілізатор pH.*

21. **Linuychev A.**, Buket A., Kosogin A., Bludenko A. (2012). The nature of the background current in ammetric gas sensors. 63<sup>rd</sup> Annual meeting of the International society of Electrochemistry, 19-24 Aug. 2012: Prague, Czech Republic. (Electrochemistry for advanced materials, Technologies and Instrumentation), Poster Presentation ID: s04-152. *Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, обробка та узагальнення результатів.*

22. Linyucheva O., Buket A., **Linuychev A.**, Nagoriy A. (2013). Homogeneous catalysis in chlorine sensors with iodine-iodide mediator. 10<sup>th</sup> International Electrochemistry meeting, Sept. 4-8, 2013: Konya, Turkey, ID: 7-04-36. *Особистий*

*внесок здобувача: запропоновано використання медіаторного каталізу на основі йодід-йодат, проведення експериментальних досліджень, обробка та узагальнення результатів.*

23. Linyucheva O., Kushmyruk A., **Linuychev A.** (2013). Electrochemical gas sensors. 64<sup>rd</sup> Annual meeting of the International Society of Electrochemistry, 8-13 September 2013: Santiago de Queretaro, Mexico, Poster Presentation ID: s01-035. *Особистий внесок здобувача: проведення порівняльного аналізу зі світовими аналогами, проведення експериментальних досліджень, обробка та узагальнення результатів.*

24. **Линючев А. Г.**, Мирошніченко Ю. С., Линючева О. В., Кушмирук А. И. (2013). Поведение высокодисперсного титана и каталитически активных материалов на его основе в хлорной кислоте. V Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів "Хімічні Каразінські читання-2013", квітень 2013 р.: тези доповідей. Харків, Україна, С. 101. *Особистий внесок здобувача: запропоновано використання платинованого титану в якості індикаторного електрода, проведення експериментальних досліджень, обробка та узагальнення результатів.*

25. Мирошніченко Ю. С., **Линючев О. Г.** (2013). Екологічні засоби моніторингу повітря робочої зони шпалерного виробництва. XVI Міжнародна науково-практична конференція студентів, аспірантів і молодих вчених "Екологія. Людина. Суспільство", травень 2013 р.: тези доповідей. Київ, Україна, С. 33. *Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, обробка та узагальнення результатів.*

26. Мирошніченко Ю. С., Линючева О. В., Гомеля Н. Д., **Линючев О. Г.** (2013). Блок-модули на основі сенсора й генератора хлора для інтегрованого комплексу средств контролю газових вибросов. XVI Міжнародна науково-практична конференція студентів, аспірантів і молодих вчених "Екологія. Людина. Суспільство", травень 2013 р.: тези доповідей. Київ, Україна, С. 17. *Особистий внесок здобувача: запропоновано використання чутливих елементів сенсора та мікрогенератора, як складової блок модуля, проведення експериментальних досліджень на блок-модулях, обробка та узагальнення результатів.*

27. **Линючев О. Г.**, Косогін О. В., Гомеля М. Д., Мирошніченко Ю. С. (2014) Нормування викидів шкідливих речовин в атмосферне повітря модельними та інструментальними методами. V Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології, квітень 2014 р.: тези доповідей. Київ, Україна, С. 27. *Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, обробка та узагальнення результатів.*

28. **Линючев О. Г.**, Савіна Р. О., Цимбалюк А. С. (2015). Екологічний моніторинг вихлопних газів на основі амперметричних сенсорів. VII Міжнародна науково-технічна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімії та сучасні технології», 27-29 квітня 2015 р.: тези доповідей. Дніпропетровськ, Україна, С.17. *Особистий внесок здобувача: ідея, проведення експериментальних досліджень, обробка та узагальнення результатів.*



## АНОТАЦІЯ

**Лінійчев О. Г. Інтегрований комплекс сенсорних пристроїв для системи моніторингу хлору та сірководню в атмосферному повітрі.** – На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 21.06.01 «Екологічна безпека». – Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», МОН України, Київ, 2021.

Роботу присвячено створенню інтегрованого комплексу засобів екологічно моніторингу для підвищення рівня техніки безпеки на основі новітніх сенсорних пристроїв для газоаналітичних приладів, які використовуються для діагностики, повірки та прогнозування можливих техногенних ризиків. Створені інноваційні сенсори (від 5 до 25000 ppm Cl<sub>2</sub>) та сірководню (від 1 до 100 ppm H<sub>2</sub>S). Створені сенсорні пристрої за технічними параметрами переважають закордонні аналоги та мають вартість в 3 рази менше; мікрогенератори мають світовий пріоритет, а блок-модулі не мають аналогів у світі. Придатні для безперервної роботи 2 роки у середовищі з відносною вологістю від 10 до 90 % за температурами від –30 до +50 °С. Замість балонних систем газових сумішей, розроблені мікрогенератори газів, які генерують хлор зі 100 %, а сірководень з 99,6 % виходом за струмом, з основною похибкою генерування не більше 2 %. Доказано, що розроблені мікрогенератори сірководню та хлору можуть бути внесені до Держреєстру як еталони 2 класу. Запропоновано та використано програмний комплекс ТОХІ+ для прогнозування наслідків аварійних викидів на промислових небезпечних об'єктах. Розробки передбачено інтегрувати в Національну систему екологічної безпеки в ролі первинних джерел достовірної інформації.

*Ключові слова:* екологічна безпека, моніторинг, викиди забруднюючих речовин, електроди, чутливі елементи сенсорів, комірки мікрогенераторів, блок-модулі, інтегрований комплекс сенсорних пристроїв.

## ANNOTATION

**Linyuchev O. G. Integrated unit of sensor devices for the system of monitoring chlorine and hydrogen sulfide in the air.** – The manuscript.

Thesis for the degree of Candidate of Technical Sciences (PhD degree) in specialty 21.06.01 “Environmental safety”. – National Technical University of Ukraine “Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute”, Ministry of Education and Science of Ukraine, Kyiv, 2021.

This dissertation is devoted to developing an integrated unit for environmental monitoring based on novel sensor devices for gas detectors and analyzers, which are used for diagnostics, calibration, prediction of technogenic risks, and determination of hazardous gas concentrations in the air. The aim of the dissertation was to develop functionally simple, reliable sensor devices and integrate them to environmental safety systems. To produce multi- and mono-sensor gas analyzers, capable of complex environmental monitoring in terms of safe human exposure or safe technological processes, reliable devices providing information about the condition of strategic works

(water-, oil- and gas pipelines, etc.) should be available. In Ukraine, single sensors have been developed so far, but there is no manufacture of integrated units of sensor devices incorporating sensing elements, primary converters, autonomous micro-generators and block-modules. Based on the sensor devices developed in this work, production of portable and fixed gas analyzers or automated fixed systems of continuous monitoring of atmosphere can be launched. Such sensor devices and equipment based on them are of paramount importance to increase the safety in the confined space of industrial and communal enterprises. Taking into account modern tendencies, achievements and standards in this sphere, a novel two-electrode chlorine sensor working in different ranges (from 5 to 25000 ppm) and a three-electrode hydrogen sulfide sensor (from 1 to 100 ppm) were made. By their specifications, these sensors compare favourably with their foreign counterparts, the chlorine and hydrogen sulfide micro-generators take precedence in the world, whereas the block-modules do not have analogues at all. The sensors developed offer continuous performance for 2 years in the air at relative humidities from 10 to 90 %, at temperatures from  $-30$  to  $+50$  °C. Metrological characteristics of the chlorine sensors based on a solid electrolyte and the hydrogen sulfide sensor based on a matrix electrolyte were determined. Solid electrolytes were synthesized and studied, and specimens with a resistance of  $R = 9$  Ohm and conductivity of  $\kappa = 1,6 \cdot 10^{-4}$  Ohm $^{-1} \cdot$ cm $^{-1}$  were selected. The sensors without preliminary preparation (activation) measure the concentration of gas pollutants for chlorine (from 0 to 25000 ppm), for hydrogen sulfide (from 0 to 100 ppm) with a response time (up to 90 % of the signal) less than 15 s or recovery time (up to 95 % of the signal) less than 30 s. The absolute error does not exceed  $\pm 15$ . Comparative analysis of the sensors with their foreign counterparts manufactured by leading companies showed that the sensors compare favourably in terms of selectivity, speed of response, life cycle, and dynamic range on both mg/m $^3$  and g/m $^3$  levels, which enables their use in multi-channel gas analysers and their integration into the system of environmental safety. Chlorine and hydrogen sulfide micro-generators, on passing direct current, yield 100 % of chlorine gas and 99,6 % of hydrogen sulfide for current, respectively. Laboratory and industrial specimens of sensing elements, sensors, autonomous micro-generators and block-modules (sensor/micro-generator) were made. Such an idea enabled remote checking, calibration and seasoning of the devices as well as creating instrumentation based on them to monitor the levels of air pollution with toxic gases. The developed low-cost chlorine and hydrogen sulfide sensors proved to be competitive with their foreign counterparts. A range of domestic gas analysers were produced for monitoring harmful emissions at fuel industry enterprises, controlling purification of emissions from heat plants and monitoring of working and living environments for toxic substances. A TOXI+ software complex was used to predict the effects of accidental toxic gas leaks at industrial plants. It was revealed that the most favourable conditions for the distribution of hazardous gases are dark (night) time, increased cloudiness, and low wind speeds. It was proposed to the “Ukrainian atom instruments and systems” company to employ the TOXI+ software complex in their Ecological Monitoring System in addition to the sensors by KPI Igor Sikorsky which they already use. The instruments developed (the sensor, micro-generator, and block-module) are intended to be integrated into the National system of environmental monitoring as primary sources of reliable

information. Two utility model patents of Ukraine were granted. Two licenses were sold: the patent licence and the know-how licence. Product line depth will provide entirely meeting the demands for such instruments in a wide price range and all possible fields of application.

*Key words:* environmental safety, monitoring, pollutant emissions, electrodes, sensing elements of sensors, micro-generator cells, block-modules, integrated unit of sensor devices.